



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

---

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1938, 12(1): 46-49

ISSUE DATE:

1938-02-28

URL:

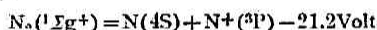
<http://hdl.handle.net/2433/46133>

RIGHT:

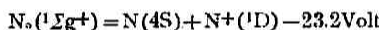
## 抄 録

1. 陽イオン衝撃によるアモニア合成の  
際の原子状水素の作用A. Gelbart & I. Mochan, *Acta Physicochim.*  
*U. R. S. S.*, 7, 767 (1937).

全圧が  $5 \times 10^{-2}$  mmHg 以下の  $N_2$  と  $H_2$  との混合  
瓦斯中に於て  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  の如きイ  
オンを種々なる速さで  $N_2$  或は  $II_2$  分子に衝突せしめ  
る。この際衝突するイオンの速さがある値以上にな  
ると  $NH_3$  の生成が認められる。計算してみるとど  
のイオンを用いた場合でも  $N_2$  に丁度約 22Volt 以  
上のエネルギーを與へ得るような速さをイオンが持  
つてゐる時にのみ  $NH_3$  が出来る事がわかる。故に  
この際先づ  $N_2$  が次の如き變化を受けるものと考へ  
られる。



或は



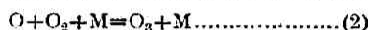
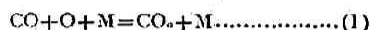
一方  $H_2$  はその質量が上記のイオンの質量に比し  
て著しく小なる爲  $Li^+$  の場合を除けば衝突の際に内  
部エネルギーとして受取り得るエネルギーは少量で  
ある。故に  $II_2$  は之等のイオン ( $Li^+$  を除く) の衝  
突によつては解離しなかつたものと見てよい。以上  
の結果は前にすでに Mochan 等 (*Acta Physicochim.*,  
*U. R. S. S.*, 4, 757 (1936)) によつて今回よりも簡単  
なる實驗によつても得られたものである。

さて  $N^+$  或は  $N$  が  $NH_3$  の生成に必要な事がわ  
かるが今回の實驗により原子状水素も必要な事が確  
められた。即ち加熱タングステン線を反応器中に装  
備して原子状水素を作つてやると反應速度が増大す  
る等の現象を認めた。(加熱タングステン線の無い場  
合でも  $NH_3$  が出来るのはイオンの源に用いた加熱  
Pt 線によつて  $H$  原子が出来るからであろう)。要す  
るに今回の實驗により著者の得た結論によれば本實  
驗に於ては  $NH_3$  は氣相中で出来るのではなくて器  
壁(液體空氣で冷却してある)の上で出来るものであ  
る。しかもそれは器壁に吸着されてゐる原子状水素  
と氣相中より器壁に到達した  $N^+$  イオンとの作用に  
よつて出来るものである。(川村)

## 2. シューマン紫外の光化学

Groth, W. *Z. physik. Chem.* [B], 37, 307 (1937).

[I]  $CO$  と 0.2~0.8%  $O_2$  の一氣壓混合ガスを流  
動させ、それを  $Xe$  ガス放電管で照射すると、 $O_2$  は  
1470Å 及 1295Å の光を吸収して解離し、 $O$  原子の  
三重衝突で次の如き二つの反應が起る。



$CO_2$  及び  $O_3$  を定量し、且つ  $N_2-O_2$  の同比混合ガ  
スの  $O_3$  生成量より反應に使用される光量子数を定  
め、此の反應の量子収量を測定した。結果は圖の如  
し。但測定點は多く

$\frac{d[O_3]/dt}{d[CO_2]/dt}$



の實驗の平均値を示  
す。

$O_2$  1%以下の時は

(1) の反應が多く、

4%以上では、(1)は  $O_2$  の増加に伴ひ直線的に減少  
し、(2)は逆に増加する。此の結果より、

$$\frac{d[O_3]/dt}{d[CO_2]/dt} = \frac{k_1[CO][O_2][M]}{k_2[CO_2][O][M]}$$

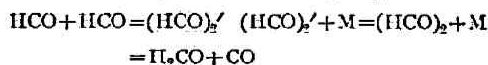
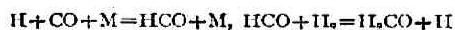
5%  $O_2$  の場合  $[O_2]/[CO] = 5/95$

$$\text{此際測定値より } \frac{d[O_3]/dt}{d[CO_2]/dt} = \frac{1.22}{0.55}$$

$$\text{故に } k_2/k_1 = \frac{5}{95} \cdot \frac{0.55}{1.22} \approx \frac{1}{40}$$

4~8%  $O_2$  従つて 96~92%  $CO$  の組成では  $CO_2$  の  
生成は  $O_3$  のそれより40倍遅い。(2)の反應は活性化  
熱を要せず進行し、(1)の反應は、三重衝突収量の比、  
steric factor 及び衝突の partner の異なるに依る作用  
能の大小を考慮して計算し、1.8Kcal となる。此の値  
は Harteck 等の、常溫及び液態空氣の溫度での収量  
よりする値と一致する。

[II]  $CO$  と  $H_2$  の混合ガスに  $Xe$  ガス放電管の  
光を當ると、 $CO$  は 1295Å の光を吸収して勵起され、  
第二種の衝突で  $II_2$  を解離する。即ち  $Hg$  と同様の  
増感作用を呈す。此際  $CO$  と  $II_2$  は 1:1 の混合比  
で最大収量を示し、流動速度も影響を持つ。アルデ  
ハイドの収量は0.5である。反應は次の如し、



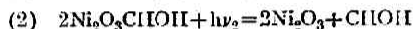
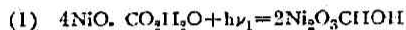
であり, IIg の場合に比して収量の少いのは, 勵起された CO が一部は螢光としてエネルギーを失ふためである。

(八木)

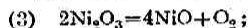
### 3. 炭水化物の人工的合成

E. C. C. Baly, *Nature*, 140, 930 (1937).

炭酸を吸着した純粋な酸化ニッケルの表面を白光で照射した際, 炭水化物が合成される。この反應は次の如き二つの連続光化学反應で行なはれる。即ち,



こゝに,  $h\nu_1$  は  $\lambda = 4000\text{\AA}$  の青光の,  $h\nu_2$  は  $\lambda = 6400\text{\AA}$  の赤光の量子である。暗黒反應は



光合成の最初の生成物は, 複雑な炭水化物であり, さらに重合して, 水中で安定な炭水化物となる。此第二の炭水化物は溶液中で生じた時には, 酸やヂャスターゼで加水分解されないが, 表面に附着されて居るときはヂャスターゼで, 還元糖に分解される。此炭水化物は未だ知られてゐない一種の澱粉である。

上述の光化学反應式の關係より, 光合成に成功した要點は, 酸化ニッケルの眞の結晶格子を得るに在ることが分る。水酸化物や炭酸鹽が,  $\text{OH}^-$  を吸着する力がかなり強いので, 酸化ニッケルの良好な表面を作るのに困難があつたが, 今や成功して, 二つの製法を確定した。

(八木)

### 4. 白金ゾルの電氣化学(I) 白金ゾルの電氣傳導度に就て

N. Bach & A. Rakov, *Acta Physicochim.*

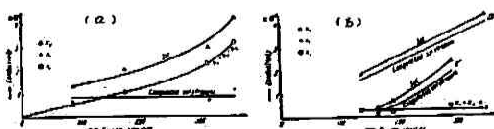
*U. R. S. S.*, 7, 85-94 (1937).

第一報 [*Acta Physicochim. U. R. S. S.* 3, 79 (1935)] にて普通の酸素-白金ゾルの他に水素-白金ゾル (hydrogen-Pt-sol) を作り兩者とも安定な陰性アチドゾルなる事を述べ, 又陽性白金ゾルの存在 [*Nature*, 137, 617 (1936); 本誌, 10, 247 (抄)] を報告した。而して酸素-白金ゾルでは表面酸化物の生成が陰電荷に關係する, 水素-白金ゾルの構造としては金屬粒子は溶液中にて二重層の外側に形成する水素イオンを出し自身は陰に荷電し, 尙この他に粒子表面は水素原子の吸着層にて覆はれてゐると考へる。又 Pennycuik や Pauli のハイドロキソ白金ゾル

(hydroxo-Pt-sol) は生成後その傳導度を著しく増大するが, この水素-白金ゾルは一定である。従つて後者は前者より安定なある一定の構造を有するだろう。尙, 一般に白金ゾルはその荷電状態及び吸着能の白金電極との類似性より各粒子を夫々小さな瓦斯電極として考へられる。

扱, 白金ゾルの構造を確定せん爲, 電解質を加へる事なく單にゾルを凝結及び再び融解する事により凝析せしめ, その前後に於ける傳導度の變化を測定した。最初のゾルの傳導度を  $\kappa_0$ , 上記操作後の液 (frozen sol) のそれを  $\kappa_1$ , 及び  $\kappa_c = \kappa_1 - \kappa_0$  とする。

(1) 水素-白金ゾルに就いて傳導度と白金の濃度との關係は (a) 圖の如く,  $\kappa_1$  は一定である。従つて  $\kappa_1$  はミセル間液の傳導度と考へられ, 更に  $\kappa_c$  は膠質粒子の運動による即ち擴散二重層の水素イオンによるもので, 所論膠質自身の傳導度を示す。この事は白金濃度が零なる時  $\kappa_c = 0$  となる事よりも明らかである。(2) 酸素-白金ゾルに就ては (b) 圖の如く全く異なり,  $\kappa_1$  も白金濃度と共に増加する。従つて  $\kappa_1$  はミセル間液の傳導度を表はさず, 且つ最初の水の傳導度より非常に大なる事よりして, ゾル中には白金濃度と共に増加する何か新しく溶質せる電解質の含む事を示す。この電解質が Pennycuik や Pauli の考へる溶解性の酸化白金か, 或ひは白金中に含まれた不純物によるか解らぬ。この酸素-白金ゾルの場合はかかる凝結法は膠質自身の傳導度即ち傳導度測定よりしてはゾルの構造は決定出来ぬ。何となれば白金のゾル化 (原子化 atomisation) は電解質の生成吸着を伴ひ, その脱着により凝析するから。(3) 空氣-白金ゾルに就ては  $\kappa_0$  は (2) の場合より大で且つ濃度と共に増加する。この際溶解性の酸化白金の外に酸素と酸素との結合による電解質の生成があると考へられ, ゾルの構造はより複雑で決定する事は出来ぬ。要するに, 水素-白金ゾルは酸素-白金ゾルよりもその構造は簡單であり, 主として白金粒子と水素イオンよりなるイオン圈より成つてゐると考へられる。



(水渡)

## 5. 酸化銅觸媒の氣膠質沈積による製法(I)

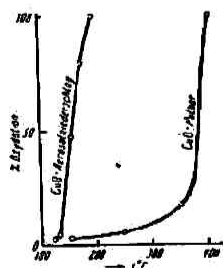
## 酸化銅氣膠質の活性度の研究

P. Bessalov u. N. I. Kobosev, *Acta Physicochim.*

U. R. S. S., 7, 649~666 (1937).

一般に觸媒の製法の種別は少く、金屬觸媒は普通その金屬酸化物の還元、時には概金屬の陰極壊散又は蒸發凝固により作られる。金屬酸化物は水酸化物或ひは金屬鹽、時には金屬自身の灼熱により得る。觸媒の活性度はその純粋な物質的性質よりも寧ろその状態、例へば結晶構造、結晶の大きさ、粒子の大きさ及び擔體等に関係する。従つて觸媒の製法がその活性度に重要な役割を示す。觸媒を細かな酸化物の形で得る新しい方法として氣膠質を沈積せしめる法を述べる。この方法には次の如き興味ある事柄が期待される。(1)氣膠質の凝析は粒子の荷電状態の変化に関係する爲、他の製法では現はれない特別な結晶条件にあり、従つて結晶子の異常な集積即ち異常な構造の生成に導びく。(2)靜電場を用ひ氣膠質の沈積を反應管の一定場所に限定し、又層の厚さを細かく變へ得る。(3)分別沈積により粒子の大きさを分類し、従つて粒子の大きさと活性度の關係の研究が出来る。(4)或る氣膠質を他の沈積物上に沈積し擔體の研究、又は種々の組成の氣膠質を沈積せしめ混合觸媒及び助觸媒の研究に新しい方法を提供する。

扱、空氣中にて銅の電極間の火花放電(46~50V, 20A.)により CuO の氣膠質を作り、それを粗面のガラス管面に沈着せしめて反應管を作つた。尙、比較の爲、同一反應管に普通に用ひられる CuO 粉末觸媒を附着せしめた場合に就ても行つた。反應として CO の CO<sub>2</sub> への酸化を選び、流動法により種々の温度に於ける酸化率を求め兩者の活性度を檢したるに圖の如くである。



即ち CuO-氣膠質の方が CuO-粉末よりも強い接觸作用を始めるのは約 200°C も低い。速度恒數を見るに氣膠質の場合は正しく Arrhenius 式が成立し活性化熱は 32,300cal. であるが、粉末の場合は成立しない。尙、250°C にて氣膠質の方が粉末より 765倍活性である。

上の CuO-粉末及び接觸反應の前後に於ける CuO-

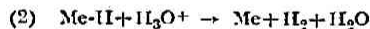
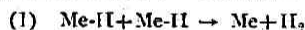
氣膠質觸媒に就いて X 線分析をした。その結果は三者共同一の構造を示し、活性度の差は結晶構造によるのではないらしい。結晶子の大きさは粉末 10<sup>-1</sup>cm, 氣膠質 10<sup>-4</sup>cm にて且つ反應後の方が多少小さい。又、三者の顯微鏡寫眞を見るに氣膠質の方が粉末より小なる粒子より成り、やはり反應後の方が小である。即ち氣膠質の方がより小なる結晶子及び粒子より成り、従つて大なる表面積よりなる事が解る。尙、液體空氣の温度にて空氣の吸着量を測定したるに反應前の氣膠質は粉末より 2 倍大、反應後のものは 2.9 倍大となつた。(水渡)

## 6. 水素過電壓の理論に就いて

A. Frumkin, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*

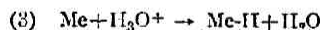
7, 475~84 (1937).

水素電極の表面に於ける反應機構に就いては最近可なり明かになつて來たが、然し未だ完全に説明されたとは云へない。堀内、岡本、廣田の三氏は轉移状態の方法を適用して絶對反應速度を計算し、實驗値との一致から電極金屬の相違により次の如き二種の反應が速度を決定することを結論してゐる。



(1)は Ni, Au, Ag, Cu 等の表面に對し、(2)は Hg, Pb, Sn 等に對して考へられた。

堀内氏等及び多數の人々は此二つの反應機構が提出される前に最近迄、



なる反應を速度決定として考へてゐたのである。然し少くとも Ni の如き金屬の表面では(3)では都合悪く、上記の(1)でなければならぬ事は重水素と水素イオンとの交換反應に對する電壓の影響等から明かにされたのである。

之に反して Hg 等の表面に於ては著者は(3)式の機構に従つて決定される二、三の實驗を挙げ、一概に(3)を否定して(2)を置き替へる事に反對してゐる。

(2)と(3)との差異は水素イオン(ヒドロキソニウム・イオン)と反應する相手が、吸着水素原子であるか又は金屬表面であるかの相違である。此の相違は電極金屬が水素を吸着する能力によつて變る筈である。今吸着水素原子間の反應がイオンの放電反應よりも起り難いと考へ、且つ吸着水素原子は Lang-

muir の等温式に従ふものとすれば、反應速度、從つて電流の強さは次の三つの速度を考慮することによつて求められる。即ち(1)遊離表面へ水素イオンが放電して水素原子を造る速度、(2)吸着水素原子のイオン化により水素イオンを造る速度、(3)吸着水素原子へ水素イオンが放電して水素分子を造る速度の三者

を代数和して定常状態の條件を導き、之より反應速度式、即ち電流と電壓との關係式を得る。

要するに水銀の如き表面では(2)と(3)との兩者を考へることによつて定性的な一般式が得られるが、嚴密な検討は今後に残されてゐる。 (窪川)